Über
Milchanalyse.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

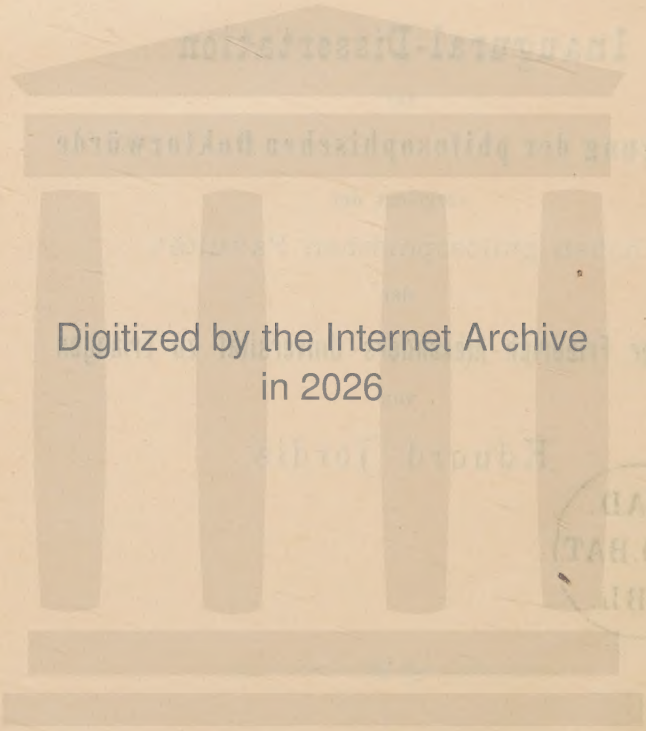
kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

von

Eduard Jordis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1894.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0127

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Einleitung: Zweck der Arbeit; theoretische Erörterungen. 1
II. Versuche zur Fettbestimmung. 4
III. Versuche über Gefrierpunktserniedrigung und elektrolyt. Leitfähigkeit normaler frischer Milch. 14
IV. Dieselben bei nicht normaler Milch: 17
1. Einfluss von Conservierungsmitteln; 18
2. Einfluss der Wässerung; 19
3. Einfluss der Säuerung. 20
V. Versuche zur Bestimmung des Milchzuckers. 23
VI. Betrachtung der erhaltenen Zahlen für elektr. Leitfähigkeit. 26
VII. Resultate. 27
VIII. a. Tabellen, enthaltend die Zahlen zur Leitfähigkeit. . . 29.
b. Graphische Darstellungen.

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war der, eine einfache und zeitersparende Methode der Milchanalyse für die Praxis auf Grund folgender Erwägungen aufzufinden.

Die Marktkontrole erfolgt zur Zeit in der Weise, dass zuerst das spez. Gewicht der Milch mit einer Senkwage bestimmt wird, und wenn dieses den Anforderungen an unverfälschte Milch entspricht, eine weitere Beanstandung nicht stattfindet. Nun ist es aber ein leichtes, entrahmter, mithin schwerer gewordener Milch durch Wasser-, oder gewässerter durch Salz-Zusatz (Borax, Natr. bicarb.) wieder das normale spez. Gewicht zu geben, das ja jeder Produzent an einer Senkwage selber kontrollieren kann. Daher musste die Angabe der „Lactodensimeter" u. s. w. durch eine Ermittelung der Trockensubstanz einer gemessenen Menge Milch, durch eine Aschenanalyse oder durch Bestimmung des Fettgehaltes näher bestätigt werden. Letztere ist aber sehr zeitraubend.

Eine Methode also, welche in einfacher Weise sofort durch eine Messung Aufklärung über die Zusammensetzung des Milchserums giebt, und eine weitere, welche den Fettgehalt in kurzer Zeit zu ermitteln gestattet, müsste sehr wünschenswert sein.

Nun ergiebt sich aber aus den bisher vorliegenden zahlreichen Untersuchungen über Milch, dass die prozentische Zusammensetzung derselben eine sehr gleichmässige und nur innerhalb enger Grenzen schwankende ist. Im Durchschnitt gelten für dieselbe folgende Zahlen:*)

Fett . . .	3.5 %,
Caseïn } Albumin } .	4.0 %,
Zucker . .	5.0 %,
Asche . .	0.7 %,
Wasser . .	86.8 %.

Von diesen Bestandteilen befinden sich nur der Zucker und Salze der Asche in Lösung**), während Fett, Caseïn und Albumin suspendiert sind. Ferner steht fest, dass gerade die Prozentzahlen für Zucker — frische, unverdorbene Milch vorausgesetzt! — und insbesondere für Asche fast gleichbleibende sind. Somit kann auch die Lösung dieser Stoffe — eben das „Milchserum“ — innerhalb gewisser und zwar bestimmbarer Grenzen bei jeder normalen, frischen Milch als gleich zusammengesetzt betrachtet werden. Ja! es erscheint sogar wahrscheinlich, dass die auf natürlichem Wege beim Stehen an der Luft eintretenden Veränderungen in der Milch — die „Säuerung“ — infolge dessen ebenfalls ziemlich gleichmässige sein werden, sodass man, sobald dieselben oder ihre Wirkungen bestimmt werden können, auf die Zusammensetzung der ursprünglichen Milch aus denselben zurückschliessen kann. Damit wäre die Möglichkeit gegeben, auch sauere Milch für die Analyse zu benutzen.

---

*) Elsner, Dr. F., Praxis des Chemikers, V. Aufl. Seite 56.

**) Von etwaigen gelösten stickstoffhaltigen Körpern wird hier abgesehen.

Die Concentrationen verschiedener Lösungen von gleicher Zusammensetzung können nun in einfacher Weise mit Hilfe der Erniedrigung ihres Gefrierpunktes, verglichen mit dem des Lösungsmittels, oder mittels der elektrolytischen Leitfähigkeit bestimmt werden, welche beide ja einzig von der Concentration abhängen, sobald man für Übereinstimmung aller anderen Versuchsbedingungen — z. B. Temperatur — Sorge trägt.

Die Zusammensetzung der normalen Milch wird in der Praxis geändert:

1) durch die natürliche Zersetzung;
2) künstlich durch Entrahmung zum zweck der Butter-Gewinnung;
3) betrügerisch durch
   a) Wässerung oder
   b) Zusatz von Konservierungsmitteln u. dgl.

Diese letzteren Vornahmen ändern natürlich die Zusammensetzung bzw. Concentration des Serums, mithin auch den Gefrierpunkt und die Leitfähigkeit.

Sobald also Normalwerte festgestellt sind, welche für normale, frische Milch gelten, zeigt jede Abweichung von diesen einen ungehörigen Zustand der Milch an, und die Grösse dieser Änderung ist zugleich der Massstab für den geschehenen Eingriff, z. B. die Wässerung.

Die Entrahmung ändert an der Milch wesentlich nur das spez. Gewicht, nicht das Serum, da das Butterfett ja nur suspendiert ist. Die eben erwähnten Methoden geben also keinen Aufschluss über den Fettgehalt der Milch. Dieser muss vielmehr durch eine besondere Analyse ermittelt werden. Diese könnte so erfolgen, dass man die Milch zum Gerinnen brächte, wobei das Fett im Gerinnsel enthalten bleibt, und letzterem durch geeignete Lösungsmittel z. B. Benzol entzogen werden kann. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes der Benzol-Fettlösung,

verglichen mit dem des angewandten Benzols, würde die Concentration und damit den Fettgehalt anzeigen.

In manchen Fällen ist auch eine Kenntnis des Zuckergehaltes der Milch erwünscht. Dieser könnte aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes derselben vor und nach der Invertierung des Zuckers erkannt werden. Denn da letzterer beim Invertieren gespalten wird, befinden sich nachher für jedes der ursprünglich vorhandenen Zuckermoleküle zwei neue Moleküle in der Lösung, welche eine entsprechende Gefrierpunkts-Erniedrigung bewirken. Der Theorie nach müssen nun

342 %	Milchzucker	um	19° erniedrigen, also
1 %	„		$^{19}/_{342}$ = 0.055°,
2 %	„		. . . 0.110°,
3 %	„		. . . 0.165°,
4 %	„		. . . 0.220°,
5 %	„		. . . 0.275°.

Alle in den folgenden Abschnitten mitgeteilten Versuche sind mit Vollmilch angestellt, welche aus demselben Stalle bezogen wurde. Die Milch wurde abends gemolken und abgeliefert, stand die Nacht hindurch im Keller und wurde am andern Morgen in Arbeit genommen. Dieselbe war also ca. 15 h alt, sodass alle Bestimmungen, wo nicht anderes bemerkt, Milch von 15 h bis 24 h betreffen. Dieselbe stammte aber nicht von einer Kuh her, sondern war Durchschnittsstallmilch.

II. Versuche zur Fettbestimmung.

Um eine Grundlage für die Benzolfettbestimmungen zu erhalten, wurde zuerst Butter nach bekanntem Verfahren im Beckmann'schen Apparat zur Molekulargewichts-Bestimmung nach der Gefriermethode in Benzollösung untersucht; hierdurch erhielt man direkt die Grösse der Erniedrigung für jedes % der Concen-

tration und zugleich eine Reihe von Molekulargewichts-Bestimmungen.

Zur Ausführung wurde käufliche Butter, um sie zu reinigen, geschmolzen, von den vorhandenen Verunreinigungen getrennt, in Äther gelöst und diese Lösung zur Entfernung etwaiger Säuren mit Natriumcarbonat-Lösung im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die abgeschiedene Ätherschicht wurde wiederholt mit Wasser ausgewaschen, mit Natr. sulf. sicc. getrocknet, der Äther verjagt und die ausgeschiedene Butter mehrere Stunden, um Äther und Feuchtigkeit völlig zu entfernen, im Trockenschrank bei 110° C. belassen. Dieselbe wurde dann in eine Beckmann'sche Einfüllpipette gegeben und konnte nun in geschmolzenem Zustande nach und nach dem Benzol im Gefrierapparate zugeführt werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt und, um allen Einwänden zu begegnen, nach 3 Formeln ausgerechnet, und zwar enthält die mit „M_1" bezeichnete Spalte die nach der Formel: $M_1 = \frac{100 \cdot g \cdot c}{G \cdot \triangle}$ *), die mit „M_2" beschriebene die nach: $M_2 = \frac{100 \cdot g \cdot c}{(G + g) \cdot \triangle}$ erhaltenen Zahlen; unter „M_3" endlich die unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes der Butterlösung bezogen auf Lösungsmittel $= 1$ berechneten Werte: $M_3 = \frac{s \cdot 100 \cdot g \cdot c}{(G + g) \cdot \triangle}$. Es bezeichnet also

M_1: die Prozente auf 100;

M_2: Gewichtsprozente;

M_3: Volumprozente.

---

*) g = Gramm Butter. c = Constante.
G = Gramm Lösungsmittel. $\triangle$ = Temperaturdifferenz in 0.001°.

Zu letzterer Berechnungsweise wurden die spez. Gewichte einer Butterlösung in gefrierendem und siedendem Benzol und in siedendem Äther in dem von Beckmann angegebenen*) Apparat mit der Mohr-Westfalschen Wage ermittelt und ergaben folgendes:

Benzol: a) gefrierend: . . 0.8900.
Butterlsg.: 2.88 %: 0.8905.
„ 18.24 %: 0.8945.
b) siedend: . . . 0.8170.
Butterlsg.: 2.88 %: 0.8190.
„ 18.24 %: 0.8300.

Hieraus berechnen sich für s folgende Werte:

	für a) gefrierendes,	b) siedendes Benzol.
% Butterlösung:	s_1:	s_2:
1.	1.000242.	1.001188.
5.	1.001412.	1.004405.
10.	1.002872.	1.008785.
15.	1.004332.	1.013165.
20.		1.017487.
25.		1.021967.
30.		1.026347.
35.		1.030727.

Für siedenden Äther wurde gefunden:

Ather . . . . . 0.6975.
3.496 % Butterlsg. . 0.7050.
17.18 „ „ . 0.7265.

Hieraus berechnet sich für s_3:

% Butterlösung:	s_3:
1.	1.005835.
5.	1.014099.
10.	1.024329.
15.	1.034659.
20.	1.048198.
25.	1.058528.
30.	1.068858.

*) Zeitschr. f. phys. Ch. Bd. VI. p. 464. 1890.

Die nach der Gefriermethode erhaltenen Zahlen sind folgende:

Angewandtes Benzol: 15 g.
(Gefrierpunkt: 3,960*).

[illegible]	[illegible]	z	In Lösung befindliche g [illegible]	[illegible]	M_1	M_2	M_3
[illegible]	50	0,1022	0,1022	0,69	1124.2	1134.0	1134.0
[illegible]	100	0,1262	0,2270	1.49	761.5	745.4	745.4
[illegible]	172	0,1226	0,3496	2.28	677.1	662.4	663.0
2006	260	0,2093	0,5589	3.54	705.9	686.3	686.8
[illegible]	384	0,1842	0,7448	4.73	682.9	650.1	650.6
[illegible]	[illegible]	0,1301	0,8749	[illegible]	668.7	631.9	632.7
3362	532	0,3089	1,1838	7.32	659.7	611.9	613.1
[illegible]	1100	0,2404	1,4242	[illegible]	673.1	614.5	619.1
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	661.6	590.9	591.7
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	641.8	561.8	563.5
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	3,0621	[illegible]	614.6	510.7	501.3
[illegible]	1500	[illegible]	[illegible]	[illegible]	526.4	469.6	464.2
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	19.51	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Der erste Wert von 1124 [illegible] ist wahrscheinlich durch etwas Feuchtigkeit verursacht, die sich beim Einführen der Substanz im Innern des Gefriergefässes niedergeschlagen [illegible]. Der Fehler wäre durch einen [illegible] durch den Apparat geblasenen trockenen Luftstrom leicht zu beseitigen. Da indessen nach der Gefriermethode ein constanter Wert für das Molekulargewicht nicht erhalten wurde, dieses vielmehr mit steigender Concentration nicht, wie zu erwarten wäre, zunahm, sondern im Gegenteil mehr und mehr sank, so wurden die Versuche abgebrochen und nach der Siedemethode, zunächst mit Äther, fortgesetzt.

Hierbei [illegible] einer Schwierigkeit [illegible]

*) [illegible] Thermometers = 0,001° C.

dass die Butter, um aus der Einfüllpipette genügend leicht auszufliessen, auf einer den Siedepunkt des Äthers übersteigenden Temperatur gehalten werden muss. Daher steigt das Thermometer bei Zugabe der heissen Butter schnell und sinkt meist langsam wieder ein wenig. Um also stets bei ansteigendem Quecksilberfaden zu beobachten, musste dieselbe kalt in festem Zustande zugegeben werden. Beim Versuche, die in einer Kältemischung erhärtete Butter in Pastillenform einzuführen, wurde zuviel Feuchtigkeit mitgerissen, wodurch Fehler entstanden. Dagegen führte es zum Ziele, wenn man sie geschmolzen in längere, durch ein Korkpfröpfchen verschlossene Glasröhren einfüllte und nach dem Erstarren mittels eines Glasstabes herauspresste.

Folgende Ergebnisse lieferte die Siedemethode mit Äther:

Angewandter Äther: 15 g.
Siedepunkt: 1125.

Butterlösung. Siedepunkt.	Erhöhung.	g.	In Lösung befindliche g Butter.	%	M_1.	M_2.	M_3.
1220	95	0.5213	0.5213	3.36	772.0	745.9	753.7
1315	190	0.3974	0.9187	5.77	680.0	640.6	650.4
1486	361	0.7474	1.6661	9.99	649.2	584.1	598.1
1625	500	0.5338	2.1999	12.79	618.8	539.8	555.9
1822	697	0.8186	3.0195	16.76	609.5	507.5	526.7
1960	835*)	0.5001	3.5196	19.00	594.4	480.1	562.2
2215	1065	0.6872	4.2068	21.88	555.0	433.8	456.3
2440	1290	0.8261	5.0329	25.13	548.9	411.1	435.2
2700	1550	0.7728	5.8057	27.90	526.9	379.8	404.3
3000	1950	0.8920	6.6977	30.86	483.3	351.2	375.3
3422	2272	1.1554	7.8532	34.37	486.3	319.2	344.2

*) Die Temperatur war während der Mittagspause von 1960 auf 1985 gestiegen; die folgenden Erhöhungen sind auf letztere Zahl bezogen.

Angewandter Äther: 15 g.
Siedepunkt: 0930.

Butterlösung. Siedepunkt.	Erhöhung.	g.	In Lösung befindliche g Butter.	%	M_1.	M_2.	M_3.
1005	75	0.3461	0.3461	2.25	652.8	634.6	639.7
1075	145	0.2834	0.6295	4.03	607.5	586.2	593.0
1195	265	0.3519	0.9814	6.14	604.9	489.1	497.1
1285	355	0.3435	1.3249	8.14	559.0	483.7	493.5
1462	532	0.6553	1.9802	11.65	539.8	462.2	474.6

Angewandter Äther: 15 g.
Siedepunkt: 0792.

0872	80	0.5261	0.5261	3.39	843.6	893.7	903.5
0952	160	0.3598	0.8858	5.57	778.7	735.2	745.4
1202	410	1.1676	2.0534	12.04	704.5	619.8	637.8
1482	690	1.3606	3.4140	18.55	695.8	567.1	593.0

Angewandter Äther: 15 g.
Siedepunkt: 1125.

1185	110	0.6465	0.6465	4.13	826.8	999.6	1012.0
1285	210	0.5054	1.1519	7.00	771.6	704.0	712.9
1475	400	0.8840	2.0359	11.95	715.4	630.5	684.2
1650	375	0.8006	2.8365	15.92	694.0	583.8	605.2
1810	735	0.7088	3.5453	19.12	680.3	548.7	574.4
1965	890	0.5307	4.0759	21.36	644.3	506.5	532.3
2150	1075	0.6452	4.7212	23.94	617.7	469.8	496.4
2320	1245	0.7942	5.5154	27.07	623.3	458.9	487.7
2520	1445	0.7800	6.2954	29.56	612.8	431.7	461.0
2890	1815	1.3241	7.6195	33.68	604.3	390.6	420.7

Die Zahlen zeigen besonders in den Anfangsgliedern bedeutende Abweichungen, welche auf Rechnung der Versuchsfehler zu setzen sind. Diese zu vermeiden ist ohne besondere Vorsichtsmassregeln bei den eigentümlich schwierigen Verhältnissen für Äther nicht möglich. Da indessen die Ergebnisse nicht geradezu den Zweck der Arbeit berühren, so wurde nicht näher darauf eingegangen; auch hier bemerkt man aber die

regelmässige Abnahme des Molekulargewichtes mit steigender Concentration. Schliesslich wurden noch 3 Versuche in siedendem Benzol gemacht, welche sehr gut übereinstimmende Ergebnisse lieferten, wie die nachstehende Übersicht zeigt.

Angewandtes Benzol: 20 g.
Siedepunkt: 0889.

Butterlösung. Siedepunkt.	Erhöhung.	g.	In Lösung befindliche g Butter.	%	M_1.	M_2.	M_3.
0955	66	0.4440	0.4440	2.17	898.2	879.0	880.8
1040	151	0.4150	0.8590	4.12	759.5	728.0	730.5
1200	311	0.7333	1.5923	7.38	683.4	633.1	637.1
1488	599	1.2695	2.8618	12.52	639.3	558.1	564.1
1855	966	1.4302	4.2920	17.67	593.0	488.4	493.5
2165	1276	1.0917	5.3837	21.19	562.2	442.7	447.5
2610	1721	1.5334	6.9171	25.69	536.7	398.7	407.9
3235	2346	2.0542	8.9713	30.96	510.6	352.4	362.0
3510	2621	0.8505	9.8218	32.94	500.2	335.5	345.0

Angewandtes Benzol: 20 g.
Siedepunkt: 0848.

0945	97	0.5822	0.5822	2.83	801.1	778.2	780.0
1068	220	0.6688	1.2510	5.89	759.1	714.5	718.1
1245	397	0.7991	2.0501	9.30	689.3	625.3	630.2
1455	607	0.8861	2.9362	12.80	645.9	563.0	569.3
1680	832	0.8914	3.8276	16.06	614.2	513.0	518.3
2095	1247	1.5240	5 3516	21.11	573.1	452.1	456.9

Angewandtes Benzol: 20 g.
Siedepunkt: 3455.

3571	116	0.7112	0.7112	3.43	818.1	793.0	795.2
3771	316	0.9742	1.6854	7.77	712.0	656.4	663.0
3990	505	0.9411	2.6268	11.61	655.2	574.9	580.8
4235	780	0.9829	3.6097	15.29	617.9	523.2	528.3
4410	955	0.6546	4.2644	17.57	596.1	491.1	496.3
4650	1195	0.9170	5.1814	20.57	578.9	459.6	464.5
4855	1400	0.7107	5.8921	22.76	561.8	434.1	438.8
5240	1785	1.2959	7.1880	26.43	537.6	395.4	403.3

Auch hier nehmen die Molekular-Gewichte ab. Diese Unregelmässigkeiten können so entstanden gedacht werden, dass das grosse Molekül der Butter, gewissermassen wie ein Schwamm, Teile des Lösungsmittels aufsaugt und somit andere Concentrationen bestehen, als die angenommenen; hierfür spräche auch der geradlinige und gleichmässige Abfall der Curve*), da die neuzugesetzte Butter wieder eine entsprechende Menge Lösungsmittel aufsaugen muss.

Die Versuche ergeben also, dass ein bestimmtes Verhältnis zwischen Concentration und Erniedrigung des Gefrierpunktes besteht, und zwar bedingen:

1 %	Fett	eine	Erniedrigung	von	56	×	0.001°
2 %	„	„	„	„	133	„	„
3 %	„	„	„	„	211	„	„
4 %	„	„	„	„	289	„	„
5 %	„	„	„	„	367	„	„

Infolge der erwiesenen Unregelmässigkeiten einerseits aber, sowie des hohen Molekular-Gewichtes andererseits, welches zur Anwendung grösserer Concentrationen nötigt, um hinreichende Erniedrigungen zu bekommen, ist die Methode für die Praxis, da sie ganz besondere Zurüstungen und sehr empfindliche und damit zeitraubende Arbeitsweisen erfordern würde, zu Fettbestimmungen nicht zu empfehlen. Eine anderweit vorgeschlagene Unterscheidung verschiedener Fettarten oder von Gemischen solcher, welche ja an sich mit einem in 0.001° geteilten Thermometer**) und bei geringen Concentrationen sehr wohl ausführbar ist, für die Praxis auf dies Verfahren gründen zu wollen, erscheint aus denselben Ursachen keineswegs rätlich, zumal die Molekulargewichte der in Frage kommenden Fette nur um ca. 100 auseinander liegen.

*) Vgl. graphische Darstellung am Schluss.

**) Ostwald, Handbuch für physico-chemische Messungen, pg. 219. Engelmann, Leipzig 1893.

Es wurde daher auch von der, wie in der Einleitung entwickelt, beabsichtigten Art der Fettbestimmung abgesehen. Versuche, zu der mit KOH versetzten oder mit Säure coagulierten Milch sofort Benzol zu geben, brachten keine brauchbaren Resultate, da sich eine Emulsion bildete, welche sich nur sehr langsam und unvollständig schied. Es wurde deshalb das Coagulum durch Filtration von der Salzlösung geschieden, in der Hoffnung, diesem durch Benzol das Fett entziehen zu können, welches dann leicht durch Verjagen des ersteren gewonnen und gewogen werden konnte.

Zur Kontrole wurden 10 g auf Adamschem Papier eingetrocknete Milch im Soxhletschen Apparate mit Äther extrahiert. Dabei konnte eine Bemerkung Pfeiffers*) bestätigt werden. Dieser giebt nämlich ein abweichendes Verfahren an, indem er aufs zweifache Volumen verdünnte Milch durch eine Salzsäure, welche in 100 ccm 2 ccm conc. HCl enthält, coaguliert, filtriert, das gesammelte Coagulum auswäscht und erst nach dem Trocknen mit Äther extrahiert. Hierbei sollte mehr Fett gefunden werden als nach dem Adamschen Verfahren. Es war dies auch der Fall, indem sich durchschnittlich 0.12 — 0.24 % mehr ergaben. Der Grund liegt offenbar darin, dass alle Salze entfernt sind, welche sonst als feste Kruste das Fett einschliessen und natürlich einer schnellen Extraktion hinderlich sind. Der Trockenrückstand, welcher bei Adam vor dem Extrahieren 12.5 % im mittel betrug, war nach dem Verfahren nach Pfeiffer auf nur 6 % gesunken. Daher war hier auch die Erschöpfung schon nach 1 Stunde eine völlige, während Adam mindestens 3h fordert.

Es wurde nun ein nach der Pfeifferschen Vorschrift, welche sowohl ein sehr schönes Coagulieren

*) Pfeiffer, Dr. med. Emil, Die Analyse der Milch. Seite 44 u. Beleg Nr. 7, S. 72. Wiesbaden. Verlag von S. F. Bergmann 1887.

mit fast ganz klarem Filtrat, als auch Entfernung aller Salze gestattet, hergestelltes Coagulum mit Benzol in der Kälte und in Siedehitze behandelt, ohne aber genügend übereinstimmende Ergebnisse zu bekommen. Es liegt dies wohl an der eingeschlossenen Feuchtigkeit, welche das Benzol nicht genügend eindringen lässt. Eine vorherige Austrocknung hätte aber keinerlei Vorteil vor dem früheren Verfahren nach Pfeiffer geboten. Auch die Zuhilfenahme von Aceton zur Bindung des Wassers brachte wohl brauchbare Ergebnisse aber keine eigentliche Zeitersparnis.

Diese wird aber durch das folgende sehr einfache Verfahren erzielt. 100 ccm Milch werden mit Bleiessig coaguliert, wobei man ein sehr fein verteiltes, rahmartiges Coagulum erhält. Dieses wird nach und nach in ein auf mehrfache Lagen von Filtrierpapier gestelltes Kästchen gegossen, welches aus einem rechteckigen Stück Filtrierpapier zusammengefaltet ist. Das Filtrierpapier saugt den größten Teil des Serums mit den Salzen ab, und man erhält schliesslich ein zusammenhängendes Stück Coagulum, welches sich leicht von dem auseinandergefalteten Filtrierpapier trennen lässt. Dasselbe wird nun direkt mit Äther in einem Fläschchen mit eingeschliffenem Stopfen geschüttelt und so extrahiert; nach 3maliger Extraktion war das Fett entzogen, eine weitere ergab nur noch kaum 5 mg. Genauere Versuche führten zu folgenden Zahlen:

Vollmilch (nicht sauer) 2 Sorten:
coaguliert: a) 3.51 %,
b) 3.64 %,
trocken n. Soxhlet extrahiert: a) 3.41 %,
b) 3.54 %, 3.53 %.

Magermilch (sauer) 2 Sorten:
coaguliert: a) 1.28 %, 1.23 %,
b) 1.07 %.
Stark entrahmt (nicht sauer) 0.718 und 0.713 %.

III. Versuche über Gefrierpunktserniedrigung und elektr. Leitfähigkeit normaler frischer Milch.

Bei Beginn der Versuche unter Berücksichtigung der Gefrierpunktserniedrigung — verglichen mit Wasser — und der elektr. Leitfähigkeit erschien es wünschenswert und von grossem Interesse, die Untersuchungen mit reinem Serum, d. h. nur mit der Salzlösung nach Entfernung aller suspendierten Bestandteile anzustellen. Hierzu sollte die Milch durch die porösen Wände unglasierter flaschenförmiger Kainitgefässe gesaugt und so filtriert werden. Trotzdem die Wasserluftpumpe auf 750 mm Quecksilberhöhe evakuierte, ging die Vollmilch doch nicht durch die Wände hindurch, da sich dieselben schon nach wenigen Minuten mit einer dichten Fettschicht bedeckten und völlig undurchlässig wurden. Hätte man die Milch stehen lassen, um den Rahm abzuschöpfen, so lag die Gefahr der Säuerung nahe; ebenso verbot sich eine Verdünnung. Eine Centrifuge aber oder Centrifugenmilch standen nicht zur Verfügung.

Daher wurden die betreffenden Versuche mit der Vollmilch selbst vorgenommen. Die Gefrierpunktsbestimmungen erfolgten im Beckmannschen Apparat zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode.

Bei frischer Milch fand sich nun ein gegen Wasser nicht unter 0.5° und nicht über 0.6° erniedrigter Gefrierpunkt; dabei herrschte bei amphoterer Reaktion eine Säuerung, zu deren Neutralisation 1.75 bis 2.0 ccm $\frac{KOH}{10}$ erforderlich waren. Es wurden z. B. folgende Erniedrigungen gemessen:

555, 550, 540, 580, 532, 560, 565, 550; mittel: 554.

Wenn sie thatsächlich nur durch die gelösten Salze bedingt waren, so musste eine Verdünnung aufs 2-, 4-, 8fache Volumen auch eine bezügliche Verminderung um

$^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ ergeben; und so war es in der That. Die reine Milch, also:

Volumen 1, ergab eine Erniedrigung von 555,
" 2 " " " " 260,
" 4 " " " " 129,
" 8 " " " " 65.

Die Differenzen liegen durchaus innerhalb der Versuchsfehlergrenzen.

Auch für die elektr. Leitfähigkeit ergaben sich bei frischer Milch ganz bestimmte Werte. Die Versuche wurden in dem von Ostwald angegebenen*) Apparate bei 25° C. ausgeführt. Auch hier wurden die Verdünnungen aufs 2-, 4-, 8fache Volumen ausser der unveränderten frischen Milch bestimmt.

Als Einheit, auf welche die Resultate bezogen und berechnet wurden, diente die zur Bestimmung der Constante des Apparates dienende $\frac{KCl}{50}$-Lösung. Es wurden nämlich direkt die für Milch und $\frac{KCl}{50}$ gefundenen Zahlen für w, a und b**) in Proportion gesetzt. Man erhielt so eine Zahl L, welche die spezifische Leitfähigkeit der Milch, bezogen auf $\frac{KCl}{50}$, angiebt. Es ist nämlich:

$L = \frac{\frac{a}{b}}{\frac{a_1}{b_1}} = \frac{a \cdot b_1}{b \cdot a_1}$, vorausgesetzt, dass die Widerstände in beiden Fällen gleich sind. Ist dies nicht der Fall, so ist durch deren Verhältnis zu dividieren, also

$$L = \frac{a \cdot b_1 \cdot w_1}{b \cdot a_1 \cdot w}.$$

*) Zeitschr. f. phys. Chemie: Bd. II. 561. J. 1888.

**) w = Widerstand; a = linkes, b = rechtes Stück des Messdrahtes für Milch; w_1, a_1, b_1 dieselben für $\frac{KCl}{50}$.

Da die Concentration von $\frac{KCl}{50}$ als Masseinheit dient, mithin gleich 1 zu setzen ist, und die normale frische Milch auch das Volumen 1 hat und infolge dessen ja als Masseinheit für alle Milchsorten zur Erkennung von Änderungen dieses Volumens, d. h. der Concentration dienen soll, so heben sich beide Grössen in diesem Falle gegenseitig auf; anderenfalls wäre mit ihrem Verhältnis zu multiplizieren; man erhielte also:

$$L = \frac{a \cdot b_1 \cdot w_1 \cdot v}{b \cdot a_1 \cdot w \cdot v_1}, \text{ oder da } v_1 = 1 \text{ ist}$$

$$L = v \cdot \frac{a \cdot b_1 \cdot w_1}{b \cdot a_1 \cdot w}.$$

Da nun, wie bereits erwähnt, die Asche = A bei normaler Milch sehr gleichmässig = 0.7 % ist und von den Salzen der Asche hauptsächlich die Leitfähigkeit abhängt, so bezieht man dieselbe zweckmässig auf Ascheneinheit, indem man L durch A dividiert.

$$\frac{L}{A} = c.$$

L/A ist aber eine Constante = c, die man empirisch zu bestimmen vermag und die dann nur für normale frische Milch Gültigkeit hat. Daher zeigt jede Abweichung von dieser Constanten „c“ einen ungewöhnlichen Zustand der Milch an. Wenn dieselbe zu klein ist, so ist, da der Nenner A stets = 0.7 bleibt, L d. h. die Leitfähigkeit zu gering; es ist also eine Verdünnung, d. h. Wässerung der Milch erfolgt. Ist dagegen c und damit L zu gross, so ist eine Concentration erfolgt, die entweder auf Salzzusatz oder Säuerung beruhen kann. Hierüber hat dann eine spezielle Untersuchung Aufschluss zu geben.

Die durch die Versuche erhaltenen Zahlen für frische Milch sind nun folgende:

Volumen: 1.

Milch.			$\frac{KCl}{50}$			L.	c.
w.	a.	b.	w_1.	a_1.	b_1.		
20	507.5	492.5	20	369.5	630.5	1.758	2.511
19	493.0	507.0	„	„	„	1.746	2.494
20	504.5	495.5	„	„	„	1.737	2.480
15	434.0	566.0	„	„	„	1.744	2.491
20	496.0	504.0	„	„	„	1.679	2.399
15	424.5	575.5	„	„	„	1.678	2.397
21	501.5	498.5	„	„	„	1.635	2.335
25	545.5	454.5	„	„	„	1.639	2.342
15	431.5	568.5	15	300.0	700.0	1.771	2.530
20	503.5	496.5	20	363.5	636.5	1.776	2.537
15	428.5	571.5	15	300.0	700.0	1.750	2.500
20	499.5	500.5	20	363.5	636.5	1.748	2.497
20	498.0	511.0	„	„	„	1.737	2.480

Die durch $<>$ verbundenen Zahlen sind bei derselben Bestimmung unter Benutzung verschiedener Widerstände erhalten und sollten zur gegenseitigen Kontrole dienen. Wie ersichtlich stimmen dieselben recht gut überein. Es ist also die spez. Leitfähigkeit L der frischen Milch durchschnittlich 1.723 und schwankt von 1.635 bis 1.776; der Wert für c, also der spez. Leitfähigkeit bezogen auf Ascheneinheit, ist im mittel 2.405 und schwankt von 2.335 bis 2.537.

IV. Dieselben Versuche bei nicht normaler Milch.

Sollten die soeben festgestellten Werte von normaler frischer Milch einer praktischen Verwendung fähig sein, so musste sie ein Zusatz zur Milch oder eine sonstige Veränderung derselben soweit beeinträchtigen, dass die für die praktisch notwendigen Schwankungen festgesetzten

Maximal- und Minimal-Werte genugsam überschritten werden, um ein Urteil darauf begründen zu können.

In Betracht kommen die Einflüsse von 1. Conservierungsmitteln, 2. Wässerung, 3. Säuerung, welche nacheinander beleuchtet werden sollen.

1. Einfluss von Conservierungsmitteln.

Als solche kommen in Betracht Borax und Natr. bicarb. Es wurde ein Zusatz von 1 % als möglich angenommen und daher je 50 ccm Milch mit 0.5 g der genannten Salze versetzt; es entspricht das also nicht ganz 1 % Zusatz.

Bei Borax trat eine um 0.160° grössere Erniedrigung ein:

Wasser:	Milch:	Milch + Borax:
3810.	3285	3125
	—525	—685
		—160.

Die Zunahme beträgt also etwa $^1/_3$ des normalen Wertes.

Bei Natr. bicarb., welches auch wohl in den meisten Fällen Verwendung findet, betrug die Zunahme sogar 0.415°.

Wasser:	Milch:	Milch + Natr. bicarb.
3810.	3285	2870
	—525	—940
		—415.

Dieselbe entspricht dem Verhältnis 3 : 4 des normalen Werts.

Die bedeutende Erniedrigung muss sofort auf einen ungehörigen Zustand deuten und eine weitere Untersuchung, z. B. Titrierung oder Aschenbestimmung, veranlassen.

Auch die Wirkung auf die Leitfähigkeit zeigte sich sehr bedeutend, wie folgende Übersicht ergiebt:

Milch:		Milch + Borax:		Milch + Natr. bicarb.	
L.	c.	L.	c.	L.	c.
1.721.	2.458.	2.348.	3.354.	3.662.	5.234.

Die Leitfähigkeit ist also durch Borax um die Hälfte, durch Natr. bicarb. aufs doppelte vermehrt worden. Auch hier liegt der geschehene Eingriff sofort zu tage und muss eine entsprechende Analyse herbeiführen.

2. Einfluss der Wässerung.

Durch die Wässerung wird naturgemäss entgegengesetzt den eben behandelten Fällen eine Abnahme der Concentration und damit der Leitfähigkeit stattfinden. In der folgenden Zusammenstellung sind die Zahlen angegeben, welche bei Verdünnung auf das vol. 2*) erhalten wurden und für frische Milch Gültigkeit haben.

Volumen: 2.

Milch.			$\frac{KCl}{50}$			L.	c.
w.	a.	b.	w_1.	a_1.	b_1.		
34	506.5	493.5	30	467.5	532.5	1.082	1.545
33	500.5	499.5	„	„	„	1.013	1.459
34	504.5	495.5	„	„	„	1.023	1.461
35	512.0	488.0	„	„	„	1.024	1.430
36	509.5	490.5	40	539.5	460.5	0.985	1.407
40	538.5	461.5	„	„	„	0.996	1.423
36	503.5	496.5	„	„	„	0.962	1.374
40	529.5	470.5	„	„	„	0.960	1.372
30	476.5	523.5	30	466.5	533.5	1.041	1.478
35	514.5	485.5	„	„	„	1.038	1.483
30	470.5	529.5	„	„	„	1.016	1.451
35	508.5	491.5	„	„	„	1.014	1.448
30	470.0	530.0	„	„	„	1.014	1.448

*) Die Verdünnungen v = 4 und 8 cf. Tabellen am Schlusse.

Der Wert für L ist also hier im mittel = 1.013, der von c = 1.445.

Die Normalwerte frischer Milch waren: L = 1.732, der von c = 2.045.

Die Differenzen*) sind also für L: — 719, für c: — 960, d. h. die Werte sind wenig mehr als halb so gross und gestatten die Erkennung einer Wässerung.

Bei der Gefrierpunktserniedrigung ist der Einfluss der Wässerung ganz analog, wie schon S. 14 besprochen wurde.

Milch vol. 1 555,
„ „ 2 260;

Differenz — 195. D. h. die Erniedrigung beträgt nur rund die Hälfte, ist also direkt proportional dem Wasserzusatz.

3. Einfluss der Säuerung.

Bei der Säuerung treten, wie schon der Name sagt, Säuren auf. Da diese stärkere Erniedrigungen geben und grössere Leitfähigkeit zeigen, so wird die Säuerung ähnlich wirken, wie der Zusatz von Borax und Natr. bicarb. Dieselbe ist leicht schon am Verschwinden der amphoteren Reaktion, ferner durch Titration der vermehrten Säure zu erkennen und dadurch von der Wirkung jener Salze, welche ja gerade alcalisch machen, wohl unterschieden.

Die Vorgänge bei Säuerung der Milch sind indessen keineswegs einfache, sondern es scheinen ziemlich verwickelte Zersetzungen und Umsetzungen stattzufinden. Die Beobachtungen wurden im Sommer, mithin bei einer durchschnittlichen Temperatur des Arbeitsraumes von ca. 18 — 25° C. gemacht. Die Milch stand, damit die Säuerung nicht zu langsam fortschreite, in diesem Raume in verschlossenen Flaschen. Es gelten daher die im

*) Vgl. Abschnitt VI, pag. 26.

folgenden angewandten Zeitangaben nur für diese Temperatur von im mittel 20° C. An kühlen Orten aufbewahrt, oder im Winter, wird sich die Milch natürlich länger halten, da die Zersetzungen alsdann langsamer fortschreiten.

Die Milch brauchte, wie schon pag. 4 erwähnt, frisch, d. h. ca. 15h nach dem Melken, bei vorsichtiger Aufbewahrung während der Nacht im Keller durchschnittlich 1.83, nicht über 2.0 ccm $\frac{KOH}{10}$. Die Reaktion war amphoter.

Am nächsten Morgen roch und reagierte die Milch schon sauer. Die Neutralisation erforderte im Durchschnitt 7.27 ccm $\frac{KOH}{10}$; der höchste Wert war 10.17 ccm, der nächst höchste 8.45, der niedrigste 6.3 ccm.

Am dritten Tage war die Milch — meist schon am Nachmittag des zweiten Tages völlig geronnen, „dick“ geworden. Dagegen wurde nicht viel mehr Lauge zur Neutralisation gebraucht, im mittel 8.17; in einzelnen Fällen ging der Wert sogar etwas zurück, z. B.:

1. Tag:	1.75 ccm $\frac{KOH}{10}$	1.85 ccm $\frac{KOH}{10}$
2. Tag:	8.45 „ „	10.17 „ „
3. Tag:	8.40 „ „	8.0 „ „

Am vierten Tage war die Milch in 2 Schichten geschieden, eine untere wässrige und oben das Coagulum; es wurden wieder ca. 8.0 ccm gebraucht. Auch wurde ein Zurückgehen der Säuerung beobachtet, z. B.:
1. Tag: 2.10 ccm, 2. Tag: 7.18, 3. Tag: 8.94, 4. Tag: 8.00.

Es scheinen demnach vielleicht Zersetzungen stickstoffhaltiger Körper einzutreten, welche eine „innere“ Neutralisation in der Milch selbst bewirken. Diese Verhältnisse bedürfen noch der Klarstellung, welche zurückgestellt wurde, da es hier ja nur auf die Abweichung

von den normalen Werten ankam und solche für saure Milch zu finden, noch nicht in der Absicht lag.

Die Gefrierpunktserniedrigung der Milch nahm mit der Säuerung zu und zwar so, dass sie für 24h ca. 0.1° mehr betrug. Auch sie scheint eine Maximalgrenze nicht zu überschreiten, welche analog der Neutralisation am 3. Tage erreicht wurde; folgende Zahlen mögen dies erläutern:

1. Tag:	532	560	565	550	555	im mittel	554
2. Tag:	640	690	660	680	690	„ „	669
3. Tag:			760	735	780	„ „	750
4. Tag:				735			735.

Auf alle Fälle tritt auch hier die Abweichung von den normalen Werten für frische Milch deutlich zu Tage. Dasselbe gilt für die Leitfähigkeit, welche ebenfalls zunimmt. Für saure Milch ergaben sich folgende Zahlen:

2. Tag.	L.	c.	
	2.043	2.918	
	2.189	3.127	
	2.216	3.166	
	2.098	2.997	
	2.103	3.004	
im mittel:	2.1298	3.0424.	
Bei frischer Milch:	1.732	2.405	mithin
Differenz:	+0.3978.	+0.6374.	

Auch hier scheint eine Maximalgrenze zu bestehen, da bei weiterer Säuerung die Zahlen am 3. und 4. Tage nicht mehr wuchsen; z. B.:

2. Tag:		3. Tag:		4. Tag:	
L.	c.	L.	c.	L.	c.
2.093	2.989	2.084	2.979	—	—
2.311.	3.301.	2.002.	2.731.	2.136.	3.052.

Die am 3. Tage gefundenen Werte sind sogar kleiner, als die des zweiten Tages. Dass der Wert am 4. Tage wieder höher war, steht der Annahme nicht im Wege, da die Leitfähigkeit wesentlich von der Anzahl freier Jonen abhängt; aber weder diese noch überhaupt die Zersetzungen selbst sind, als dem eigentlichen Zwecke der Arbeit ferner liegend, so genügend untersucht worden, um ein sicheres Urteil zu fällen. Es soll hier nur auf den eigentümlichen Befund hingewiesen werden.

Aus alle dem ergiebt sich, dass die für frische normale Milch festgestellten Werte von denen, welche für auf künstlichem oder natürlichem Wege verdorbene gefunden werden, beträchtlich abweichen, und dass mithin umgekehrt aus einer Änderung der Normal-Werte für reine Milch auf einen ungehörigen Zustand geschlossen werden kann. Ist der gefundene Wert grösser, als der normale, ist mithin die Leitfähigkeit eine grössere, so ist die Milch sauer oder mit Salzen verfälscht. Das muss dann untersucht werden. Ist derselbe aber kleiner und hat also die Leitfähigkeit abgenommen, so ist eben Wasser zugesetzt worden. Ist der Wert dagegen normal, so kann die Milch ohne weiteres als rein bezeichnet werden. Es bedarf ev. nur noch einer Fettbestimmung.

Der schon in der Einleitung berührte praktische Vorteil der Methode, mit einer einmaligen Bestimmung der Leitfähigkeit oder der Gefrierpunktserniedrigung sofort über die Reinheit der Milch oder deren wahrscheinliche Verfälschung aufgeklärt zu sein, ist somit vorhanden. Die noch nötige Fettbestimmung aber nimmt nur wenig Zeit in Anspruch (vgl. pag. 13). Es ist hiermit die Möglichkeit gegeben, eine genügende Milchanalyse in weniger als 60 Minuten auszuführen.

V. Versuche über Zuckerbestimmung.

Die Versuche wurden zuerst an einer 5% Lösung reinen Milchzuckers vorgenommen. Als invertierendes

Mittel diente Salzsäure, Schwefelsäure und Weinsäure. Die Stärke der ersteren Säuren wurde so gewählt, dass sie an sich, wenn man 1 ccm derselben zu 15 ccm Zuckerlösung zusetzte, den Gefrierpunkt ca 1.0° erniedrigte. Es geschah dies, um nicht mit Temperaturen, welche viel unter 0,0° liegen, arbeiten zu müssen, da sonst bei der hohen Aussentemperatur besondere Vorsichtsmassregeln zur Erzielung genauer Resultate nötig gewesen wären. So aber betrug die gesamte Erniedrigung nach der Invertierung nur ca 1.5°. Die Weinsäure war eine 2%; in ihr wurde der Milchzucker — 5:100 — aufgelöst.

Mittels des von Beckmann angegebenen Impfstiftes wurde stets eine Unterkühlung von 1,0° eingehalten und dabei stets genaue Übereinstimmung der einzelnen Bestimmungen einer Reihe erreicht.

Die angesäuerte Zuckerlösung wurde nach Bestimmung des Gefrierpunktes in einem Kolben abgewogen und — bei HCl mit Rückflusskühler — in einem kräftigen Wasserbade gekocht. Nachher wurden die Kolben wieder zurückgewogen und das verdampfte Wasser ersetzt.

Dabei zeigte sich, dass sich Milchzucker nur schwer und langsam invertiert. Nach 6 stündigem Kochen betrug die Erniedrigung für

HCl	H_2SO_4	$C_4H_6O_6$ (2%!)
—245	—160	—130

Nach 10 stündigem Kochen:

—280	—240	—190.

Der theoretische Wert von 275 war also nach 10 Stunden nur mit HCl erreicht; es ist dabei vorteilhaft, sich keiner Korkstopfen für die Kühler, sondern Kolben mit eingeschliffenen Kühlern zu bedienen, da durch die lange Dauer der Einwirkung die Korken besonders bei HCl angegriffen oder ihnen doch lösliche

Bestandteile durch die Wasserdämpfe entzogen werden; die Zuckerlösung färbt sich daher. Aus diesem Grunde wurden die nicht flüchtigen Säuren offen gekocht und gewogen. Ausserdem ist bei HCl die Gefahr einer Diffusion derselben auch bei anscheinend gut schliessenden Korken keineswegs ausgeschlossen. Allerdings ist den offenen Gefässen grosse Aufmerksamkeit zu widmen, da sonst bei etwas starkem Einkochen besonders H_2SO_4 den Zucker alsbald verkohlt.

Weinsäure invertiert auffallend schwach, obgleich schon eine 1% Lösung nach Versuchen, welche Herr Regensburger gleichzeitig anstellte, Rohrzucker und Maltose glatt in 2 resp. 6 Stunden zerlegte.

Die lange Zeitdauer der Invertierung lässt das Verfahren, obgleich sie durch Kochen auf freier Flamme mit Asbestunterlage dürfte abzukürzen sein, in der Praxis gegen die bekannten in Übung befindlichen zurückstehen.

Als die Versuche nunmehr auf Milch ausgedehnt wurden, erwiesen sich die suspendierten Bestandteile derselben bei HCl und H_2SO_4 hinderlich, während $C_4H_6O_6$ weinsauren Kalk und Weinstein bildete, der sich in Krystallen ausschied. Letztere gab daher nach dem Kochen der angesäuerten Milch eine Erhöhung des Gefrierpunktes; erstere färbten die Milch beim Kochen braun bis schwarz und ergaben unregelmässige Werte von — 150 bis — 475. Auch das Filtrat der nach Pfeiffer coagulierten Milch färbte sich braun.

Daher kann ein Gelingen letzterer Versuche erst erwartet werden, wenn die vorläufig noch fehlenden Apparate und Hilfsmittel zur Gewinnung reinen Serums, welches ausser Milchzucker keine organischen Bestandteile mehr enthält, zur Verfügung stehen. Nach Beschaffung derselben werden die Versuche hierüber, wie auch betr. Leitfähigkeit und Erniedrigung, fortgesetzt.

VI. Betrachtung der Zahlen über elektr. Leitfähigkeit der Milch.

Die Versuche über elektr. Leitfähigkeit der Milch wurden, wie bereits erwähnt, auch an der Verdünnung aufs vol. 2, 4 und 8 ausgeführt. Man hätte nun analog den Verhältnissen bei der Gefrierpunkts-Erniedrigung hier auch $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ Leitfähigkeit erwarten sollen. Diese findet sich aber nicht, sondern eine grössere. Denn wendet man die für ungleiche Concentrationen gültige Formel: $L = v. \frac{a . b_1 . w_1}{b . a_1 . w}$ an, so müsste man für L, also auch c, immer gleiche Zahlen finden; letztere wachsen aber mit der Verdünnung; also sinkt die Leitfähigkeit nicht entsprechend dem Wasserzusatz, sondern weniger. Es scheint eine starke Dissociation einzutreten. Zu berücksichtigen ist indessen bei Beurteilung derselben, dass auch schlechte oder Nicht-Leiter, wie Zucker, Fett und Kaseïn, nichtsdestoweniger die Leitfähigkeit beeinträchtigen. Auch deren Einfluss muss sich natürlich mit der Concentration ändern. Hier sei nur ein Beispiel gegeben und im übrigen auf die Tabellen am Schlusse verwiesen, in denen die Spalte „L . v" die nach der obenstehenden Formel berechneten Zahlen für die Leitfähigkeit, „m" das Mittel der zusammengehörigen Zahlen und „df." die Differenz von dem normalen Werte angiebt. Es ist zum Beispiel:

v.	L.	L . v.	df.
1	1.737	1.737	
2	1.014	2.028	+ 0.291
4	0.583	2.331	+ 0.594
8	0.337	2.700	+ 0.963.

Wie man sieht, nimmt die Leitfähigkeit relativ bei jeder Verdünnung zu: 291, 594, 963, was ungefähr 1 : 2 : 3 entspricht.

Die in vorliegender Arbeit angeführten Zahlen für L und c, sowie für die Gefrierpunktserniedrigung bei normaler Milch können natürlich keinen Anspruch darauf machen, die Grenzwerte darzustellen, welche für eine praktische Verwertung notwendig sind. Sie sollen nur die Richtigkeit und Ausführbarkeit der eingangs auseinandergesetzten Überlegung erhärten. Die Grenzwerte können nur durch zahlreiche und umfassende Versuchsreihen nach und nach gebildet werden und dann ein wesentliches Hilfsmittel für die Milchanalyse bilden.

VII. Resultate.

1. Bei Molekulargewichtsbestimmungen von Butter nach der Gefrier- und Siedemethode in Benzol und Äther bekommt man mit höherer Concentration abfallende Werte.

2. Eine Unterscheidung verschiedener Fettarten oder ihrer Gemenge durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siede- wie Gefrier-Methode ist nur bei Anwendung besonderer Hilfsmittel möglich und daher für die Praxis wegen der nötigen höheren Concentrationen, welche allein bei dem hohen Molekulargewicht genügende Änderungen des Thermometerstandes ergeben, nicht anzuraten.

3. Aus dem durch Bleiessig erhaltenen und auf Filtrierpapier abgetrockneten Coagulum der Milch lässt sich das Butterfett leicht und vollständig durch Äther extrahieren.

4. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes der Milch gegen Wasser gestattet einen Rückschluss auf die Beschaffenheit derselben.

5. Aus der elektr. Leitfähigkeit der Milch, bezogen auf $\frac{KCl}{50}$ und Ascheneinheit: $A = 0.7\,^0/_0$, lässt sich eine Constante = c berechnen, welche für normale frische Milch Gültigkeit hat. Jede bei der Analyse von Milch

gefundene Abweichung von derselben zeigt einen ungehörigen Zustand der Milch an, so zwar, dass wenn c zu gross gefunden wird, die Milch sauer oder mit Salzen versetzt, wenn aber zu klein gewässert ist.

6. Es ist möglich, den Gehalt einer Milchzuckerlösung an Milchzucker aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes nach dem Invertieren, verglichen mit dem vor demselben, zu bestimmen. Die Invertierung geht mit Salzsäure am schnellsten.

7. Bei Milch gelingt die Operation nicht, solange nicht alle organischen Bestandteile, ausser Milchzucker, mittels Filtration durch poröse Thongefässe entfernt sind.

8. Die Abnahme der Leitfähigkeit der Milch bei Verdünnung aufs 2-, 4- und 8-fache Volumen ist nicht proportional der Verdünnung, sondern verringert sich infolge von Dissociation in bestimmtem Masse.

VIII. a. Tabellen zu den Versuchen über elektr. Leitfähigkeit.

v.	w.	a.	b.	w_1.	a_1.	b_1.	L.	c.	L.v.*)	m.*)	df.*)
1	20	507.5	492.5	20	369.5	630.5	1.758	2 511	1.758	1.752	
	19	493.0	507.0	„	„	„	1.746	2.494	1.746		
2	34	506.5	493.5	30	467.5	532.5	1.032	1.473	2.064	2.070	0.318
	33	500.5	499.5	„	„	„	1.038	1.483	2.076		
4	60	508.0	492.0	60	637.5	362.5	0.587	0.839	2.348	2.360	0.608
	58	502.0	498.0	„	„	„	0.593	0.847	2.372		
8	106	502.0	498.0	100	745.0	255.0	0.326	0.465	2.608	2.616	0.864
	110	513.0	487.0	„	„	„	0.328	0.488	2.624		
1	20	504.5	495.5	20	369.5	630.5	1.737	2.480	1.737	1.740	
	15	434.0	566.0	„	„	„	1.744	2.491	1.744		
2	34	504.5	495.5	30	467.5	532.5	1.023	1.461	2.046	2.047	0.307
	35	512.0	488.0	„	„	„	1.024	1.462	2.048		
4	60	502.5	497.5	60	637.5	362.5	0.574	0.821	2.296	2.314	0.574
	55	484.5	515.5	„	„	„	0 583	0.833	2.332		
8	108	509.5	490.5	100	745.0	255.0	0.329	0.470	2.632	2.632	0.892
	110	514.0	486.0	„	„	„	0.329	0.470	2.632		

a. frisch.

1	20	496.0	504.0	20	369.5	630.5	1.679	2.399	1.679	1.679	
	15	424.5	575.5	„	„	„	1.678	2.346	1.678		
2	36	509.5	490.5	40	467.5	532.5	0.985	1.407	1.970	1.982	0.309
	40	538.5	461.5	„	„	„	0.986	1.423	1.992		
4	63	504.5	495.5	60	637.5	362.5	0.552	0.788	2.208	2.208	0.529
	65	512.5	487.5	„	„	„	0.552	0.788	2.208		
8	113	504.5	495.5	100	745.0	255.0	0.308	0.440	2.464	2.468	0.789
	115	509.7	490.5	„	„	„	0.309	0.441	2.472		

b. sauer.

1	20	562.0	438.0	20	369.5	630.5	2.189	3.127	2.189	2.203	
	15	493.5	506.5	„	„	„	2.216	3.165	2.216		
2	25	506.5	493.5	30	467.5	532.5	1.403	2.004	2.806	2.808	0.605
	30	552.5	447.5	„	„	„	1.406	2.008	2.812		
4	42	501.5	489.5	40	539.5	460.5	0.818	1.169	3.272	3.242	1.039
	45	509.0	481.0	„	„	„	0.803	1.148	3.212		
8	77	503.5	496.5	80	701.0	299.0	0.449	0.642	3.592	3.596	1.393
	80	513.5	486.5	„	„	„	0.450	0.643	3.600		

*) Cf. pg. 26.

a. frisch.

v.	w.	a.	b.	w_1.	a_1.	b_1.	L.	c.	L . v.	m.	df.
1	21	501.5	498.5	20	369.5	630.5	1.635	2.335	1.635	1.637	
	25	545.5	454.5	„	„	„	1.639	2.341	1.639		
2	36	503.5	496.5	40	539.5	460.5	0 962	1 374	1 924	1.923	0.286
	40	529.5	470.5	„	„	„	0 961	1.373	1.922		
4	64	500.5	499.5	60	637.5	362.5	0.534	0.763	2.137	2.140	0.503
	60	485.5	514.5	„	„	„	0.536	0.766	2.146		
8	120	510.0	490.0	100	745.0	255.0	0.292	0.416	2.336	2.336	0.699
	115	501.0	499.0	„	„	„	0.292	0.417	2.336		

b. sauer.

1	20	551.5	448 5	20	369.5	630.5	2.099	2.998	2.099	2.102	
	15	480.5	519 5	„	„	„	2.104	3.006	2.104		
2	40	605 5	394.5	40	539.5	460.5	1.326	1.894	2.652	2 653	0.551
	35	575.5	424.5	„	„	„	1.323	1.890	2.646		
	25	493.5	506.5	„	„	„	1.333	1.901	2.662		
4	40	475.5	524.5	„	„	„	0.774	1.106	3.096		
	45	505.5	494.5	„	„	„	0.776	1.109	3.104	3.100	1.098
8	80	509.5	490.5	80	701.0	299.0	0.443	0.633	3.545	3.548	1.446
	70	476.5	523.5	70	672.0	328.0	0.444	0.635	3.552		

a. frisch.

1	15	431.5	568.5	15	300.0	700.0	1.771	2.530	1.771	1.773	
	20	503.5	496.5	20	363.5	636.5	1.776	2.537	1.776		
2	30	476 5	523.5	30	466 5	533.5	1.045	1.493	2.082	2.083	0.309
	35	514.5	485.5	„	„	„	1.042	1.489	2.084		
4	60	507.0	493.0	60	630.5	369.5	0.603	0.861	2.412	2.414	0.641
	65	528.0	472.0	65	649.5	350.5	0.604	0.863	2.416		
8	100	491.0	509.0	100	740.5	259.5	0.353	0.504	2 824	2.764	0.991
	110	514 5	485.5	110	758.5	241.5	0.338	0.482	2.704		

b. 2. Tag.

1	20	544.5	455.5	20	363.5	636.5	2.098	2.990	2.098		
2	30	534.5	465.5	30	466.5	533.5	1.312	1.875	2.625		0.526
4	50	518.5	481.5	50	587.5	412.5	0.756	1.080	3.025		1.026
8	100	545.5	454.5	100	740.5	259.5	0.418	0.599	3 344		1.246

c. 3. Tag.

1	20	543.5	456.5	20	363.5	636 5	2.084	2.978	2.084		
2	30	534.0	466.0	30	466.5	533.5	1.311	1.873	2.622		0.538
4	40	471.0	528.0	40	532.5	467.5	0.785	1.121	3.140		1.056
8	70	467.0	532.5	70	666.0	334.0	0.444	0.634	3.552		1.468

a. frisch.

1	20	498.0	511.0	20	363.5	636.5	1.706	2.438	1.706		
2	30	470.0	530.0	30	466.5	533 5	1.014	1.448	2.028		0.322
4	60	498.5	501.5	60	630.5	369 5	0.583	0.832	2.331		0.625
8	110	490.5	509.5	110	758.5	241.5	0.307	0.438	2.456		0.750

b. 2. Tag.

v.	w.	a.	b.	w_1.	a_1.	b_1.	L.	c.	L . v.	m.	df.
1	20	538.5	461.5	20	363.5	636.5	2.048	2.918	2.043		
2	30	535.5	464 5	30	466.5	533.5	1.318	1.883	2.636		0.593
4	40	471.5	528.5	40	532.5	467.5	0.784	1.119	3.136		1.093
8	100	554.5	445.5	100	740.5	259.5	0.436	0.623	3.489		1.445

a. frisch.

1	15	428.5	571.5	15	300.0	700.0	1.750	2.500	1.750	1.749	
	20	499.5	500.5	20	363.5	636.5	1.748	2.497	1.748		
2	30	470.5	529.5	30	466.5	533.5	1.016	1.452	2.032	2.030	0.301
	35	508.5	491.5	„	„	„	1.014	1.458	2.028		
4	60	504.5	495.5	60	630.5	369.5	0.597	0.853	2.388	2.390	0.641
	65	525.5	474.5	65	649.5	350.5	0.598	0.854	2.392		
8	100	484.5	515.5	100	740.5	259.5	0.329	0.470	2.632	2.628	0.879
	110	507.5	492.5	110	758.5	241.5	0.328	0.469	2.624		

b. 2. Tag.

1	15	497.5	502.5	15	300.0	700.0	2.311	3.301	2.311	2.326	
	20	561.5	438.5	20	363.5	636.5	2.241	3.203	2.241		
2	30	551.5	448.5	30	466.5	533.5	1.406	2.018	2.812	2.839	0.513
	40	620.0	380.0	40	532.5	467.5	1.432	2.046	2.865		
4	40	487.5	512.5	„	„	„	0.835	1.193	3.340	3.332	1.006
	50	542.5	457.5	50	587.5	412.5	0.831	1.187	3.324		
8	100	554.5	445.5	100	740.5	259.5	0.436	0.623	3.489	3.500	1.174
	110	579.5	420.5	110	758.5	241.5	0.439	0.627	3.512		

c. 3. Tag.

1	20	533.5	466.5	20	363.5	636.5	2.002	2.927	2.002		
2	30	537.5	462.5	30	466.5	533.5	1.329	1.899	2.658		0.656
4	40	474.0	526.0	40	532.5	467.5	0.791	1.131	3.165		1.163
8	100	554.5	445.5	100	740.5	259.5	0.436	0.623	3.489		1.487

d. 4. Tag.

1	20	549.5	450.5	20	363.5	636.5	2.136	3.052	2.136		
2	30	541.5	458.5	30	466.5	533.5	1.350	1.929	2.701		0.565
4	40	471.5	528.5	40	532.5	467.5	0.783	1.121	3.134		0.998
8	70	465.5	534.5	70	666.0	334.0	0.437	0.624	3.496		1.360

---

a. frische Milch.

1	20	500.5	499.5	20	368.0	632.0	1.721	2.459	1.721		
2	30	470.5	529.5	30	467.0	533.0	1.014	1.449	2.028		0.309
4	60	502.5	497.5	60	634.5	365.5	0.583	0.833	2.332		0.611
8	110	504 5	495.5	110	761.5	238.5	0.319	0.456	2.552		0.831

b. dieselbe + 1% Borax.

v.	w.	a.	b.	w_1.	a_1.	b_1.	L.	c.	L . v.	m.	df.
1	20	577.5	422.5	20	368.0	632.0	2.348	3.355	2.348		
2	30	546.5	453.5	30	467.0	533.0	1.375	1.964	2.750		0.402
4	40	479.5	520.5	40	537.0	463.0	0.795	1.136	3.180		0.830
8	80	499.5	500.5	80	698.5	301.5	0.431	0.615	3.448		1.097

c. dieselbe + 1% Natr. bicarb.

1	10	516.0	484.0	20	368.0	632.0	3.662	2.616	3.662		
2	15	490.5	509.5	„	„	„	2.205	3.149	4.410		0.744
4	30	519.5	470.5	30	467.0	553.0	1.259	1.798	5.136		1.486
8	50	495.5	504.5	50	592.0	408.0	0.677	0.967	5.417		1.755

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. E. Beckmann auf dessen Veranlassung ausgeführt. Für die mir bei derselben zu teil gewordene Unterstützung und für mannigfache wertvolle Ratschläge spreche ich meinem hochverehrten Lehrer hiermit meinen herzlichsten Dank aus.

Erlangen, 15. Juli 1893.

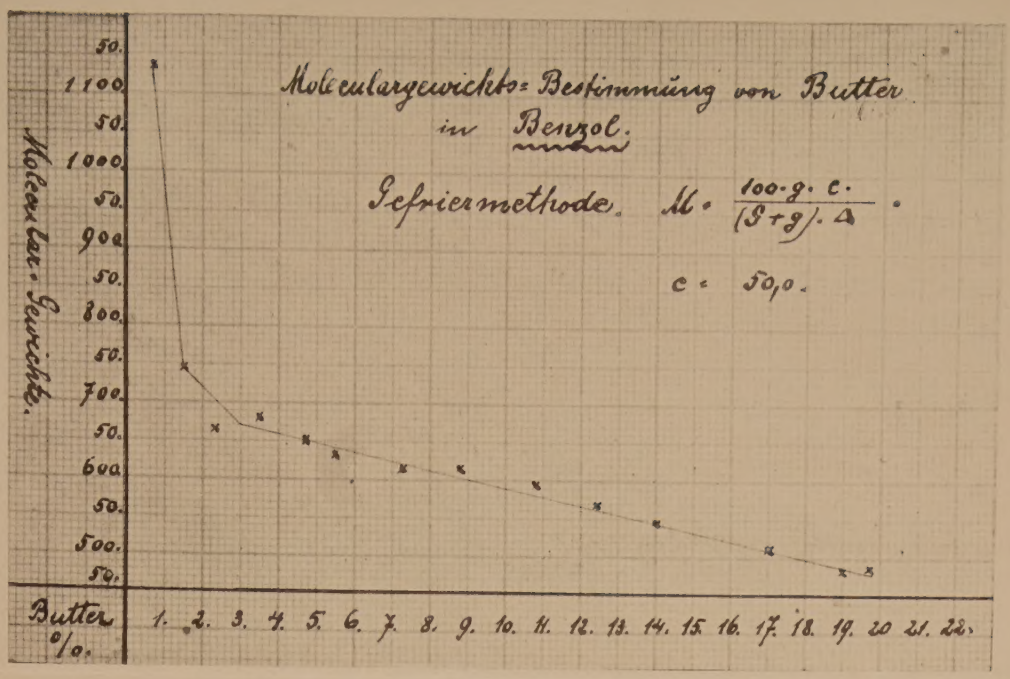
Lebenslauf.

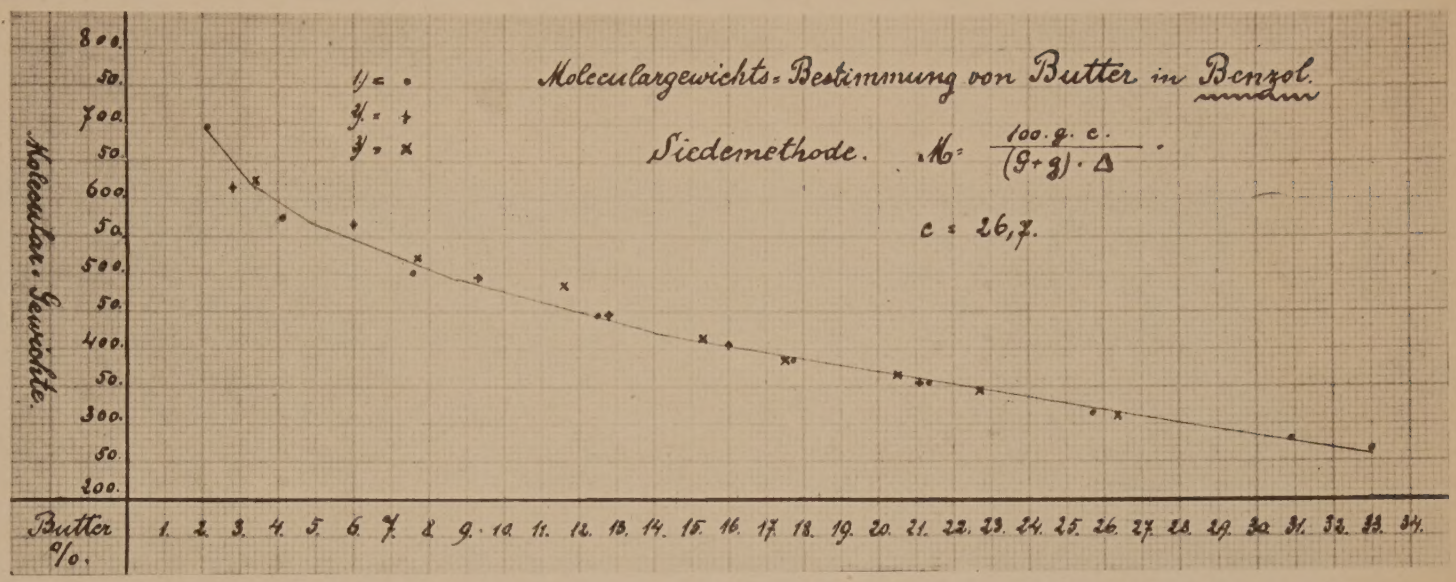
Geboren wurde ich, Eduard Friedrich Alexander Jordis, am 11. August 1868 in Paris; mein Vater, evangelischer Confession, Namens Clemens August Jordis, war dortselbst Kaufmann. Er siedelte 1875 nach Düsseldorf über. Dort besuchte ich zuerst die Vorschule des k. Gymnasiums, welches ich dann bis zur Unterprima durchmachte. Alsdann begab ich mich Ostern 1887 nach Cleve und beendete dort mein Gymnasialstudium durch das Abiturientenexamen im Herbst 1888.

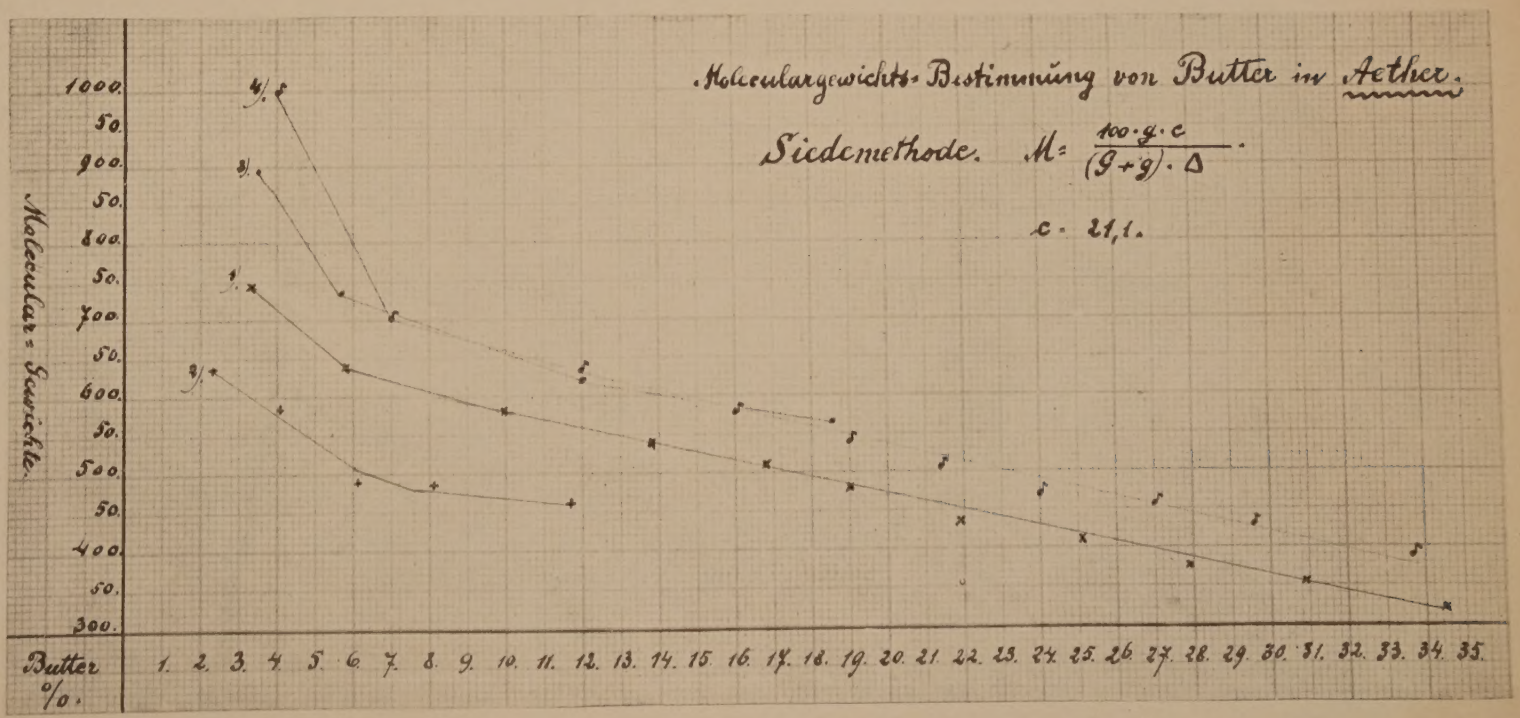
Das Universitätsstudium begann ich in München, woselbst ich zugleich meiner Dienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger genügte. Nach 2 Semestern, während derer ich bei der juristischen Fakultät eingeschrieben war, ging ich nach Berlin und begann dort meine Studien als Chemiker bei der philosophischen Fakultät. Der Reihe nach besuchte ich darauf die Universitäten: Bonn (1 Sem.), Leipzig (3 Sem.), Giessen (1 Sem.) und Erlangen (2 Sem.).

Ich hörte während dieser Zeit die Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: v. Hofmann, Kundt; Kekulé, Anschütz; Wislicenus, Ostwald, Wiedemann sen., Zirkel, Wundt, v. Meyer, Engel, Le Blanc; Beckmann; und arbeitete in den Laboratorien der Herren: Ostwald, Wiedemann sen., Beckmann (in Giessen und Erlangen) und Wiedemann jun.

Gerne ergreife ich hier die Gelegenheit, allen vorgenannten Herren, insbesondere den Herren Professor Beckmann und Dr. Julius Wagner, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.


Molecular-Gewichte.
Butter %.
Molecular-Gewichts-Bestimmung von Butter in Benzol.
Gefriermethode. M = 100·g·c / (G+g)·Δ .
c = 50,0.


Molecular-Gewichte.
Butter %.
1/ = ·
2/ = +
3/ = ×
Molecular-Gewichts-Bestimmung von Butter in Benzol.
Siedemethode. M = 100·g·c / (G+g)·Δ .
c = 26,7.


Molecular-Gewichte.
Butter %.
Molecular-Gewichts-Bestimmung von Butter in Aether.
Siedemethode. M = 100·g·c / (G+g)·Δ .
c = 21,1.